УДК 771.534.21:547.832.1

ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ γ-ПИРИЛОЦИАНИНОВ И ИХ ГЕТЕРОАНАЛОГОВ

Н.С. Коботаева, Е.В. Микубаева, Т.С. Скороходова, Е.Е.Сироткина

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
E-mail: see@ipc.tsc.ru

Изучены спектрально-люминесцентные свойства γ-пирилоцианинов и их гетероаналогов с модифицированными комплексными анионами. Показано, что происходит уменьшение квантовых выходов флуоресценции в ряду пирило-, тиапирило-, селенпирило- для моно- и триметинцианинов и при замене в молекуле красителя аниона ClO_4^- на анион $TlCl_4^-$ в результате увеличения вероятности синглет-триплетных переходов под влиянием тяжелых атомов.

Полиметиновые красители (ПК) являются уникальными преобразователями световой энергии в видимой и ИК-области спектра [1] и широко используются в качестве фотосенсибилизаторов [2, 3], активных лазерных сред [4, 5], фоторезистов и новых средств для записи информации. Для эффективного поиска ПК, способных целенаправленно преобразовывать световую энергию существует необходимость в установлении закономерности между химическим строением красителей и их спектрально-люминесцентными свойствами. Требуется комплексный подход к изучению спектрально-люминесцентных свойств – изучение электронных спектров поглощения (ЭСП), спектров люминесценции, квантовых выходов люминесценции, времени жизни возбужденного состояния и многих других характеристик.

Целью данной работы является изучение спектрально-люминесцентных свойств одного из классов ПК – γ-пирилоцианинов и их гетероаналогов: зависимость ЭСП, спектров флуоресценции и квантовых выходов флуоресценции от структуры аниона и катиона красителя.

Методика эксперимента

Объектами исследования служили пирилиевые, тиапирилиевые, селенпирилиевые красители общей формулы R^+Y^-, где R^+ – катион красителя формулы (1), а Y^- – анион ClO_4^- или комплексный анион, содержащий металл – $TlCl_4^-$. Характеристики исследованных красителей приведены в табл. 1.

Ph Ph

X+ —(CH═CH)n—CH═ X

Ph Ph

X=O, S, Se n=0, 1 (1)

Перхлораты γ-пирилоцианинов и их гетероаналогов были синтезированы в Институте органической химии Национальной Академии наук Украины по методикам, опубликованным в [6–8]. Комплексный анион $TlCl_4^-$ был получен по методике [9]. Перед использованием красители очищали от побочных продуктов по методикам, опубликованным в [6–8].

Таблица 1. *Характеристики γ-пирилоцианинов и их гетероаналогов*

Краситель	X	n	Анион	λ_{max}, нм (хлф.)	Краситель	X	n	Анион	λ_{max}, нм (хлф.)
K1	O	0	ClO_4^-	555	K4	O	1	ClO_4^-	689
K1′	O	0	$TlCl_4^-$	552	K4′	O	1	$TlCl_4^-$	686
K2	S	0	ClO_4^-	632	K5	S	1	ClO_4^-	763
K2′	S	0	$TlCl_4^-$	630	K5′	S	1	$TlCl_4^-$	760
K3	Se	0	ClO_4^-	675	K6	Se	1	ClO_4^-	805
K3′	Se	0	$TlCl_4^-$	672	K6′	Se	1	$TlCl_4^-$	800

Поли-N-эпоксипропилкарбазол (ПЭПК), полученный реакцией полимеризации N-эпоксипропилкарбазола в щелочной среде [10], очищали переосаждением из толуола в гексан и высушивали в вакууме ($2 \cdot 10^4$ Па) при температуре 50 °С, отсутствие в продукте исходного мономера контролировали хроматографически (ТСХ, Silufol, хлороформ).

Электронные спектры поглощения пирилиевых красителей в хлороформе (х.ч.) в кварцевой кювете (s=9,99 мм) записывали с помощью спектрофотометра «Specord M40», спектры флуоресценции в хлороформе (х.ч.) в кварцевой кювете (s=9,99 мм) регистрировали на спектрофлуориметре «Hitachi-850». При расчете квантовых выходов флуоресценции для всех красителей использовали одинаковые интенсивности возбуждающего света. Корректировку интенсивностей проводили по спектру диффузного отражения ксеноновой лампы.

Сенсибилизирующую активность тройных комплексов и перхлоратов пирилиевых красителей оценивали по величине фоточувствительности (ФЧ) $S_{0,2}$ образцов однослойного электрофотографического материала (далее по тексту образцов), представляющих собой слой фоточувствительной композиции, нанесенной на алюминиевую подложку методом «купающегося ролика» из раствора в хлороформе. Состав фоточувствительных композиций (мас. %): ПЭПК – 98,5; краситель – 1,5. Полученные образцы высушивали при температуре 60 °С и атмосферном давлении в течение суток. Фоточувствительность определяли методом фотозатухания потенциала [11] при температуре 20...25 °С и относительной влажности воздуха

45...75 % с помощью лабораторного сенситометра, позволяющего испытывать образцы в электрофотографическом режиме при положительной и отрицательной зарядке поверхности.

Все используемые в работе растворители (толуол, хлороформ, гексан) подвергали дополнительной очистке по методикам, опубликованным в [12].

Результаты и обсуждение

По совокупности определенных физико-химических свойств [13], к которым, прежде всего, относятся их оптические свойства, γ-пирилоцианины и их гетероаналоги можно рассматривать как потенциальные эффективные спектральные сенсибилизаторы органических полупроводников (ОП). Однако их незначительная растворимость в малополярных органических средах, в которых хорошо растворяются ОП, ограничивает их использование в качестве спектральных сенсибилизаторов. В литературе описаны способы увеличения растворимости пирилиевых красителей: введением в молекулу (катион) красителя объемных, например, трет-бутильных заместителей [14] или заменой аниона ClO_4^- на комплексный анион, содержащий металл и органический или неорганический лиганд, например, $TlCl_4^-$ [15]. Катионные красители с такими модифицированными комплексными анионами называются тройными комплексами или ионными ассоциатами. Пирилиевые красители и их гетероаналоги с модифицированными комплексными анионами обладают не только достаточно хорошей растворимостью в малополярных органических средах, но и более высокой эффективностью сенсибилизации органических полупроводников по сравнению с перхлоратами тех же красителей [15]. Можно предположить, что в результате модификации аниона изменяются и другие физико-химические характеристики красителей, например, их спектрально-люминесцентные свойства.

Как известно [1], спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей определяются главным образом их длинноволновым π-π^* переходом ($S_0 \rightarrow S_1$), дипольный момент которого направлен вдоль цепи сопряжения от одного гетероостатка к другому (вдоль длинной оси хромофора). На рис. 1 изображены ЭСП тиапириломонометин- и тиапирилотриметинцианина с анионом ClO_4^- (K2, K5) и анионом $TlCl_4^-$ (K2′, K5′) в растворе хлороформа. ЭСП перхлоратов тиапирилиевых красителей (рис. 1, кривые 1 и 2) представлены интенсивной, достаточно узкой длинноволновой полосой с перегибом (монометинцианин) или максимумом (триметинцианин) на коротковолновом краю ветви. Коротковолновой максимум в ЭСП перхлоратов пирилиевых красителей является проявлением колебательной структуры молекулы [16]. Подобного вида длинноволновые полосы поглощения являются типичными для всех ПК и различаются лишь по интенсивности. Максимумы длинноволновой полосы поглощения тиапиріломоно- и тиапирилотриметинцианина с модифицированным анионом $TlCl_4^-$ (рис. 1, кривые 3 и 4) сдвинуты гипсохромно на 3 нм относительно максимума полосы поглощения перхлоратов тех же красителей. Гипсохромный сдвиг максимумов обусловлен, вероятно, изменением электроноакцепторных свойств молекулы пирилиевого красителя при изменении анионной составляющей его структуры, как было показано ранее в [17] на примере тройных комплексов трифенилметановых красителей.

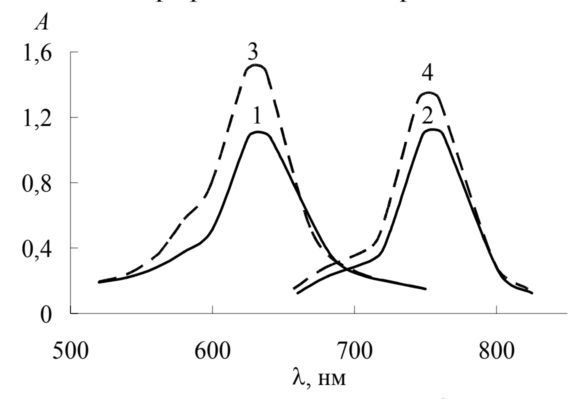


Рис. 1. *Электронные спектры поглощения: 1) краситель K2; 2) краситель K5; 3) краситель K2′; 4) краситель K5′*

ЭСП пирилиевых красителей с модифицированными комплексными анионами, как и перхлоратов, представлены достаточно узкой длинноволновой полосой с перегибом или максимумом на коротковолновом краю ветви. Является ли коротковолновой максимум в ЭСП тройных комплексов проявлением колебательной структуры молекулы, как в случае перхлоратов, или комплексный анион изменяет природу побочного максимума?

Для объяснения природы побочного максимума (колебательная структура, второй электронный переход, образование ассоциатов) для моно- и триметинцианинов с анионом $TlCl_4^-$ были сняты спектры флуоресценции и спектры возбуждения флуоресценции. На рис. 2 и 3 представлены спектры флуоресценции, возбуждения флуоресценции и ЭСП тиапиріломонометинцианина и пирилотриметинцианина с анионом $TlCl_4^-$. Сравнительный анализ спектров показал, что форма полос флуоресценции не зависит от длины волны возбуждающего света. При возбуждении длиной волны и длинноволнового, и коротковолнового максимума получаем одни и те же спектры флуоресценции, различающиеся лишь по интенсивности (рис. 2 и 3, кривые 1 и 2). Спектры возбуждения флуоресценции исследованных комплексов практически совпадают с их спектрами поглощения. Все это позволяет отнести наблюдаемые электронные переходы к электронным переходам в одной молекуле, а коротковолновой максимум длинноволновой полосы поглощения охарактеризовать как проявление колебательной структуры основного электронного перехода.

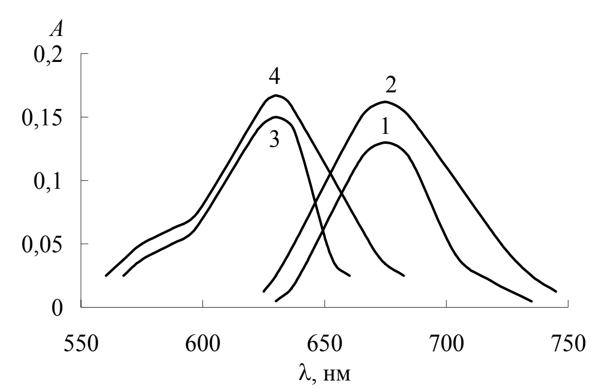


Рис. 2. *Спектры красителя K2': 1) флуоресценции (λ_{max}=675 нм, $\lambda_{возб}$=600 нм); 2) флуоресценции (λ_{max}=675 нм, $\lambda_{возб}$=630 нм); 3) возбуждения флуоресценции (λ_{max}=630 нм); 4) поглощения (λ_{max}=630 нм)*

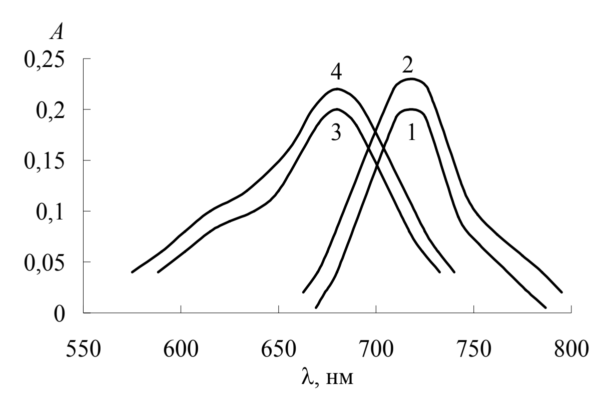


Рис. 3. *Спектры красителя K4': 1) флуоресценции (λ_{max}=718 нм, $\lambda_{возб}$=615 нм); 2) флуоресценции (λ_{max}=718 нм, $\lambda_{возб}$=680 нм); 3) возбуждения флуоресценции (λ_{max}=680 нм); 4) поглощения (λ_{max}=680 нм)*

Изучение флуоресцентных свойств пирилиевых красителей показало, что интенсивность флуоресценции весьма существенно зависит от структуры красителя – гетероатома в гетероцикле катиона красителя и комплексного аниона. Поэтому представляло интерес определение квантовых выходов флуоресценции – $\varphi_{фл}$.

Таблица 2. *Квантовые выходы флуоресценции ($\varphi_{фл}$) пирилиевых красителей и значения фоточувствительности ($S_{0,2}$) сенсибилизированного красителями ПЭПК, измеренной в максимуме полосы поглощения красителя при положительной зарядке поверхности*

Краситель	Анион	λ_{max}, нм (хлф.)	$\varphi_{фл}$, %	$S_{0,2}$, м²/Дж	Краситель	Анион	λ_{max}, нм (хлф.)	$\varphi_{фл}$, %	$S_{0,2}$, м²/Дж
K1	ClO_4^-	500	0,240	15,0	K4	ClO_4^-	650	0,870	3,5
K1′	$TlCl_4^-$	500	0,145	35,0	K4′	$TlCl_4^-$	650	0,800	6,2
K2	ClO_4^-	600	0,107	45,0	K5	ClO_4^-	730	0,860	5,9
K2′	$TlCl_4^-$	600	0,044	87,0	K5′	$TlCl_4^-$	730	0,795	12,1
K3	ClO_4^-	650	0,056	52,0	K6	ClO_4^-	770	0,770	7,3
K3′	$TlCl_4^-$	650	0,041	97,0	K6′	$TlCl_4^-$	770	0,700	15,5

Квантовые выходы флуоресценции определяли по методике, описанной в [18, 19]. В качестве эталонов использовали люминофоры с известными значениями квантовых выходов флуоресценции в той же области, что и исследуемые соединения – эозин и метиленовый голубой [19, 20]. Полученные значения квантовых выходов флуоресценции представлены в табл. 2.

Судя по данным табл. 2, квантовый выход флуоресценции уменьшается в ряду пирило-, тиапирило-, селенпирило- и для моно-, и для триметинцианинов (0,240; 0,107; 0,056 и 0,870; 0,860;0,770 соответственно). Изменение величины квантового выхода в этом случае может быть вызвано увеличением вероятности синглет-триплетных переходов из-за присутствия в молекуле красителя тяжелых атомов (O, S, Se). Подобное явление было замечено ранее [21] на ряде тиакарбоцианиновых красителей при введении в положение 9 полиметиновой цепи атомов F, Cl, Br, I. Увеличение спин-орбитального взаимодействия при переходе от 9-фтор к 9-йод замещенному красителю приводит к увеличению выхода интеркомбинационной конверсии.

Кроме того, квантовый выход флуоресценции уменьшается и для моно-, и для триметинцианинов при замене в их молекулах аниона ClO_4^- на комплексный анион, содержащий металл ($TlCl_4^-$). Изменение квантовых выходов и в этом случае может быть связано с увеличением вероятности синглет-триплетных переходов в результате внешнего эффекта тяжелого атома, связанного с наличием в комплексном анионе металла.

Учитывая, что пирилиевые красители – красители катионные, в которых хромофор несет положительный, а анион – отрицательный заряд, взаимодействие между ними электростатическое и тяжелый атом комплексного аниона находится вне хромофора, можно предположить, что эффективность возмущающего действия тяжелого атома на систему электронных уровней хромофора зависит от расстояния между анионом и катионом.

Известно [4, 22, 23], что флуоресценция тушится некоторыми анионами, а эффективность тушения зависит от химической природы аниона и изменяется в ряду I > CNS > Br > Cl > ClO_4. Кроме того, на квантовый выход флуоресценции катионных красителей влияет концентрация раствора и полярность растворителя [24]. Так, например, выходы флуоресценции растворов иодида и перхлората родамина 6G в этиловом спирте при концентрации 10^{-4} моль/л одинаковы и очень высоки. Это показывает, что в данном случае тушение анионами не происходит. В малополярном же растворителе (хлороформе) флуоресценция иодида родамина 6G при той же концентрации почти полностью потушена, тогда как перхлорат родамина 6G флуоресцирует так же ярко, как в этаноле. Очевидно, соли красителя в полярном растворителе почти полностью диссоциированы, и ионы находятся на значительном расстоянии друг от друга, а в неполярном растворителе – не диссоциированы. Вследствие этого в полярном растворителе тушащие анионы не успевают встретить возбужденную молекулу красителя за время жизни возбужденного состояния.

В нашем случае определение квантовых выходов флуоресценции проводили в малополярном хлороформе, однако использовали сильно разбавленные растворы – 10^{-5} моль/л. Но даже при таких концентрациях просматривается влияние тяжелого атома аниона на квантовый выход флуоресценции. Поэтому было интересно выяснить, как меняется квантовый выход флуоресценции при увеличении концентрации красителя или тройного комплекса в растворе.

В табл. 3 приведены данные по зависимости эффективности флуоресценции катионного пирилиевого красителя от его концентрации на примере красителей селенпириломоно- и селенпирилотриметинцианина с анионами ClO_4^- и $TlCl_4^-$.

Анализ полученных данных показывает, что для красителей с анионом ClO_4^- при увеличении концентрации квантовый выход флуоресценции уменьшается незначительно. Для красителей с анионом $TlCl_4^-$ наблюдается уменьшение квантового выхода флуоресценции – в семь раз для монометинцианина (K3′) и в 4,5 раза для триметинцианина (K6′). Таким образом, процесс тушения флуоресценции связан именно с присутствием в молекулах красителей комплексных анионов, содержащих металл.

Таблица 3. *Зависимость квантового выхода флуоресценции ($\varphi_{фл}$) пирилиевых красителей от их концентрации ($c_{кр}$)*

Краситель	Анион	$\varphi_{фл}$, % при $c_{кр}$, моль/л			
		$0{,}6\cdot10^{-5}$	$1{,}0\cdot10^{-5}$	$1{,}6\cdot10^{-5}$	$2{,}0\cdot10^{-5}$
K3	ClO_4^-	0,056	0,055	0,041	0,040
K3′	$TlCl_4^-$	0,041	0,035	0,0059	–
K6	ClO_4^-	0,770	0,750	0,717	0,700
K6′	$TlCl_4^-$	0,700	0,650	0,180	0,148

γ-Пирилоцианины и их гетероаналоги являются эффективными спектральными сенсибилизаторами органических полупроводников [15]. Сенсибилизирующая активность красителей, как показано в работе [17], увеличивается в ряду пирило-, тиапирило-, селенпирило- для моно- и триметинцианинов при однотипных анионах и при замене в молекуле красителя аниона ClO_4^- на комплексный анион, содержащий металл (табл. 3). В той же последовательности меняется и величина квантового выхода флуоресценции. Следовательно, для данного ряда красителей наблюдаются корреляции между величиной квантового выхода флуоресценции и их сенсибилизирующей активностью.

Таким образом, исследование спектрально-люминесцентных свойств γ-пирилоцианинов и их гетероаналогов с модифицированными комплексными анионами показало, что

- в ЭСП наблюдается гипсохромный сдвиг на 3 нм максимума длинноволновой полосы поглощения пирилиевого красителя при замене аниона ClO_4^- на комплексный анион, содержащий металл;
- перегиб (монометинцианин) или максимум (триметинцианин) на коротковолновом краю ветви длинноволновой полосы поглощения на основании исследования спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции был отнесен к колебательной структуре основного электронного перехода;
- квантовый выход флуоресценции пирилиевых красителей уменьшается в ряду пирило-, тиапирило-, селенпирило- для моно- и триметинцианинов и при замене в молекуле красителя аниона ClO_4^- на комплексный анион $TlCl_4^-$. Можно предположить, что уменьшение квантового выхода флуоресценции происходит в результате увеличения вероятности синглет-триплетных переходов под влиянием тяжелого атома катиона или комплексного аниона красителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. – Киев: Наукова думка, 1994. – 207 с.
2. Джеймс Т. Теория фотографического процесса. – Л: Химия, 1980. – 672 с.
3. Шапиро Б.И. Исторический очерк по спектральной сенсибилизации фотографических материалов (к 150-летию открытия фотографии) // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. – 1989. – Т. 34. – № 4. – С. 254–266.
4. Лазеры на красителях / Под ред. Ф.П. Шефера. – М.: Мир, 1976. – 339 с.
5. Малышев В.И. Применение полиметиновых красителей в квантовой электронике // Успехи научной фотографии. – 1984. – Т. 22. – С. 177–192.
6. Толмачев А.И., Кудинова М.А. Тиапирилоцианины. I. Тиафлавилоцианины // Химия гетероциклических соединений. – 1969. – № 5. – С. 804–808.
7. Киприанов А.И., Толмачев А.И. Конденсация третичных оксониевых солей хромонов и тиахромонов с веществами, содержащими активные метильные и метиленовые группы // Журнал общей химии. – 1960. – Т. 30. – № 2. – С. 638–646.
8. Толмачев А.И., Кудинова М.А. Пирилоцианины. IV. Симметричные 2,6-дифенилтиа- и 2,6-дифенилселенпирилоцианины // Химия гетероциклических соединений. – 1974. – № 1. – С. 49–52.
9. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. – М.: Наука, 1973. – 376 с.
10. А.с. 503200 СССР. МКИ G03G 5/06. Электрофотографический материал / А.И. Ундзенас, В.И. Гайдялис, И.Б. Сидаравичюс, Р.И. Каволюнас, И.И. Зданавичус, Н.К. Дуобинис. Заявлено 08.02.1972; Опубл. 1976, Бюл. № 6. – 110 с.
11. Шафферт Р. Электрофотография. – М.: Мир, 1968. – 448 с.
12. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир. 1976. – 542 с.
13. Sato H. Organic Photoconductive Materials // J. Soc. Fiber. Sci. and Tecnol. Jap. – 1987. – V. 43. – № 4. – P. 83–95.
14. Patent 3011279 BRD. МКИ C07D 335/02. 2,6-Di-tetr-butyl-4-methyl-thiopyryliumsalze and Verfahren zu ihrer Herstellung / K. Kawamura, H. Katsuyama, H. Sato. Offenlegungstag 24.03.80; Veroffentlichungstag der Patenterteilung 24.04.89.
15. Коботаева Н.С., Сироткина Е.Е., Анисимова Л.С., Кудинова М.А., Толмачев А.И. Исследование сенсибилизирующей способности пирилиевых красителей // Полимерные органиче-

ские полупроводники и регистрирующие среды на их основе: Тезисы докл. I Всес. конф. – Киев, 1989. – С. 67.

16. Пермагоров В.И., Дядюша Г.Г., Михайленко Ф.А., Киприянов А.И. Электронные спектры бисцианинов // Доклады АН СССР. – 1969. – Т. 188. – № 5. – С. 1098–1101.
17. Коботаева Н.С., Сироткина Е.Е., Микубаева Е.В. Спектральная сенсибилизация фотопроводимости поли-N-эпоксипропилкарбазола и дифенилгидразонов бензальдегида тройными комплексами трифенилметановых красителей // Химия высоких энергий. – 2005. – Т. 39. – № 5. – С. 362–366.
18. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерение. – М.: МГУ, 1989. – 280 с.
19. Паркер С.А. Фотолюминесценция растворов. – М.: Мир, 1972. – 247 с.
20. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. – Л.: Наука, 1967. – 527 с.
21. Кузьмин В.А., Дарманян А.П., Широкова Н.И. Конфигурации фотоизомеров мероцианиновых красителей // Известия АН СССР. Серия химическая. – 1976. – № 8. – С. 1864–1866.
22. Pringsheim P. Fluorescence and Phosphorescence. – N.Y.: Interscience, 1949. – 322 p.
23. Forster Th. Fluoreszenz organischer Verbindungen. – Gottingen: Vandenhoeck u. Ruprecht, 1951. – 181 p.
24. Drexhage K.H. Laser Dye Composition // Laser Focus. – 1973. – V. 9. – № 3. – P. 35–40.

УДК 547.632.5:543.422.25